

ЭФФЕКТИВНОСТЬ УСИЛЕНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ ДИСПЕРСНЫМИ НАНОЧАСТИЦАМИ

А.К. Микитаев, Г.В. Козлов*

ФГБОУ ВПО «Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова»

360004, КБР, г. Нальчик, ул. Чернышевского, 173, Россия

*e-mail: i_dolbin@mail.ru

Аннотация. Исследована эффективность малых (~ 6 нм) и больших (~ 80 нм) наночастиц как нанонаполнителя для полимерных нанокomпозитов. Показано, что указанная эффективность зависит как от размера исходных наночастиц, так и от степени их агрегации. Подавление последнего эффекта может оказать существенное влияние только в случае наночастиц малого размера.

1. Введение

Как известно [1, 2], одной из основных задач, решаемых при введении наполнителей в полимерные матрицы, является повышение жесткости последних, которая характеризуется величиной модуля упругости E . Насколько успешно решается эта задача, можно судить по изменению коэффициента эффективности модуля k_E , определяемого следующим образом [2]:

$$k_E = \frac{E - E_m(1 - \varphi_n)}{E_{nan}\varphi_n}, \quad (1)$$

где E , E_m и E_{nan} – модуль упругости композита, матричного полимера и наполнителя, соответственно, φ_n – объемное содержание наполнителя.

Авторы [3] показали, что для нанокomпозитов фенилон/углеродные нанотрубки эффективность наполнения определяется уровнем межфазных взаимодействий. Поэтому целью настоящей работы является исследование факторов, влияющих на эффективность наполнения полимерных нанокomпозитов дисперсными наночастицами.

2. Эксперимент

В качестве матричного полимера использован полипропилен (ПП) промышленного производства марки «Каплен» 01030 со среднемолекулярной массой $(2-3) \times 10^5$ и индексом полидисперсности 4,5. В качестве нанонаполнителя применялись: наноразмерный карбонат кальция (CaCO_3) в виде компаунда марки Nano-Cal P-1014 (производство Китай) с размером частиц 80 нм и массовым содержанием 1-7 масс. % и глобулярный нанокomпозит углерода (ГНУ) производства группы компаний «Объединенные системы», г. Москва, Российская Федерация, с размером частиц 5-6 нм, удельной поверхностью $1400 \text{ м}^2/\text{г}$ и массовым содержанием 0,25-3,0 масс. %.

Нанокomпозиты ПП/ CaCO_3 и ПП/ГНУ получены смешиванием компонентов в расплаве на двухшнековом экструдере Thermo Haake модели Reomex RTW 25/42, производство ФРГ. Смешивание выполнено при температуре 463-503 К и скорости

степень агрегации наночастиц можно с помощью диаметра D_{aep} формирующихся агрегатов, который определяется с помощью уравнения [4]:

$$k(\rho)\lambda = \left[\left(\frac{0,251\pi D_{aep}^{1/3}}{W_n} \right) - 2 \right] \frac{D_{aep}}{2}, \quad (4)$$

где $k(\rho)$ – параметр агрегации, λ – расстояние между исходными частицами нанонаполнителя в полимерном нанокомпозите.

Произведение $k(\rho)\lambda$ оценивается в рамках дисперсионной теории прочности согласно уравнению [5]:

$$k(\rho)\lambda = \frac{G_n b_B}{\tau_n - \tau'_m}, \quad (5)$$

где G_n – модуль сдвига нанокомпозита, b_B – вектор Бюргерса, τ_n и τ'_m – предел текучести на сдвиг нанокомпозита и полимерной матрицы, соответственно.

Модуль сдвига G_n связан с модулем Юнга E_n следующим простым уравнением [6]:

$$G_n = \frac{E_n}{d_f}, \quad (6)$$

где d_f – фрактальная размерность структуры нанокомпозита, определяемая следующим образом [6]:

$$d_f = (d-1)(1+\nu), \quad (7)$$

где d – размерность евклидова пространства, в котором рассматривается фрактал (очевидно, в нашем случае $d=3$), ν – коэффициент Пуассона, оцениваемый по результатам механических испытаний с помощью соотношения [7]:

$$\frac{\sigma_T}{E_n} = \frac{1-2\nu}{6(1+\nu)}, \quad (8)$$

где σ_T – предел текучести нанокомпозита.

Общее соотношение между нормальным напряжением σ и напряжением сдвига τ имеет вид [8]:

$$\tau = \frac{\sigma}{\sqrt{3}}. \quad (9)$$

Взаимосвязь величин предела текучести на сдвиг матричного полимера τ_m и полимерной матрицы нанокомпозита τ'_m дается следующим образом [5]:

$$\tau'_m = \tau_m (1 - \phi_n^{2/3}). \quad (10)$$

Величина вектора Бюргерса b_B для полимерных материалов определяется из соотношения [9]:

$$b_B = \left(\frac{60,5}{C_\infty} \right)^{1/2} (\text{Å}), \quad (11)$$

Сравнение этих результатов показывает, что подавление агрегации исходных наночастиц CaCO_3 практически не дает положительного эффекта. Увеличение модуля упругости нанонаполнителя $E_{\text{нан}}$ от 15 до 30 ГПа, т.е. до уровня $E_{\text{нан}}$ для ГНУ, приводит к повышению E_n в пределах 1,05-1,45 ГПа для нанокомпозитов ПП/ CaCO_3 в указанном интервале W_n . Таким образом, выполненные оценки демонстрируют, что наибольший эффект при увеличении модуля упругости дисперсно-наполненных полимерных нанокомпозитов может дать использование исходных частиц нанонаполнителя с малым диаметром (порядка нескольких нанометров) и подавление их агрегации.

Как отмечалось выше, для нанокомпозитов фенилон/углеродные нанотрубки наблюдалось увеличение k_E по мере усиления взаимодействия нанонаполнитель-полимерная матрица [3]. Уровень указанного взаимодействия (межфазной адгезии) можно охарактеризовать безразмерным параметром b_α , который дает не только количественную, но и качественную градацию уровня межфазной адгезии. Так, $b_\alpha=0$ означает отсутствие межфазной адгезии, $b_\alpha=1,0$ определяет совершенную (по Кернеру) адгезию и условие $b_\alpha>1,0$ дает критерий реализации эффекта наноадгезии [3]. Величину b_α можно определить в рамках молекулярной концепции усиления дисперсно-наполненных полимерных нанокомпозитов с помощью следующего уравнения [3]:

$$\frac{E_n}{E_m} = 1 + \frac{0,19W_n l_{cm} b_\alpha}{D_c^{1/2}}, \quad (14)$$

где l_{cm} – длина статистического сегмента цепи полимерной матрицы, определяемая согласно уравнению [9]:

$$l_{cm} = l_0 C_\infty, \quad (15)$$

где l_0 – длина скелетной связи основной цепи, равная 0,154 нм для ПП [9]. В уравнении (14) W_n дается в масс. %, l_{cm} и D_c – в нм.

На рис. 3 приведена зависимость $k_E(b_\alpha)$ для рассматриваемых нанокомпозитов.

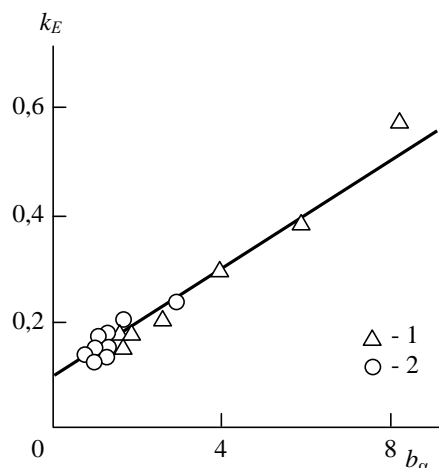


Рис. 3. Зависимость коэффициента эффективности модуля k_E от параметра b_α для нанокомпозитов ПП/ГНУ (1) и ПП/ CaCO_3 (2).

Как можно видеть, наблюдается повышение k_E по мере роста b_α , т.е. по мере усиления межфазных взаимодействий, что полностью согласуется с выводами работы [3]. Взаимосвязь k_E и b_α можно выразить аналитически следующим образом:

$$k_E = 0,1 + 0,05b_\alpha. \quad (16)$$

И в заключение отметим два важных аспекта. Авторы [11] предложили использовать для определения модуля упругости нанокompозитов E_n модифицированное правило смесей, которое в первоначальном варианте дает верхнее предельное значение модуля упругости композитов [12]:

$$E_n = E_m(1 - \varphi_n) + bE_{nan}\varphi_n, \quad (17)$$

где $b < 1$ – коэффициент, отражающий степень реализации свойств нанонаполнителя в полимерном нанокompозите.

Из сравнения уравнений (1) и (17) нетрудно видеть, что $k_E = b$. Тем не менее, между этими параметрами наблюдается существенное различие. Если b всегда меньше единицы [11], то k_E может превышать это значение как в случае микрокомпозитов [2], так и нанокompозитов [3]. Условие $k_E > 1,0$ для нанокompозитов согласно уравнению (16) может быть получено при $b_\alpha > 18$, т.е. при достижении сильного эффекта наноадгезии [3], а согласно уравнению (13) – при $D_{agr} = D_q < 10$ нм, т.е. для малых исходных наночастиц при подавлении их агрегации.

Во-вторых, сочетание уравнений (13) и (16) позволяет получить прямую зависимость уровня межфазной адгезии, характеризуемого параметром b_α , от степени агрегации исходных частиц нанонаполнителя, характеризуемой диаметром их агрегатов D_{agr} :

$$b_\alpha = \frac{184}{D_{agr}}, \quad (18)$$

где D_{agr} дается в нм.

4. Выводы

Таким образом, результаты настоящей работы показали, что эффективность повышения модуля упругости (усиления) полимерных нанокompозитов дисперсными наночастицами определяется как размером исходных наночастиц, так и степенью их агрегации. Подавление агрегации исходных наночастиц может дать существенный эффект только при их малых размерах. Подтверждено, что коэффициент эффективности модуля является функцией уровня межфазной адгезии.

Литература

- [1] Ю.С. Липатов, *Физико-химические основы наполнения полимеров* (Химия, М., 1991).
- [2] Г.В. Козлов, Ю.Г. Яновский, Ю.Н. Карнет, *Структура и свойства дисперсно-наполненных полимерных композитов: фрактальный анализ* (Альянстрансатом, М., 2008).
- [3] А.К. Микитаев, Г.В. Козлов, Г.Е. Заиков, *Полимерные нанокompозиты: многообразие структурных форм и приложений* (Наука, М., 2009).
- [4] Г.В. Козлов, Г.Е. Заиков, *Структура и свойства дисперсно-наполненных полимерных нанокompозитов* (Lambert Academic Publishing, Saarbrücken, 2012).
- [5] M. Sumita, Y. Tsukumo, K. Miyasaka, K. Ishikawa // *Journal of Materials Science* **18** (1983) 1758.
- [6] А.С. Баланкин, *Синергетика деформируемого тела* (Изд-во Министерства Обороны СССР, М., 1991).
- [7] Г.В. Козлов, Д.С. Сандитов, *Ангармонические эффекты и физико-механические свойства полимеров* (Наука, Новосибирск, 1994).
- [8] Р. Хоникомб, *Пластическая деформация металлов* (Мир, М., 1972).

- [9] Г.В. Козлов, Е.Н. Овчаренко, А.К. Микитаев, *Структура аморфного состояния полимеров* (Изд-во РХТУ им. Д.И. Менделеева, М., 2009).
- [10] А.Л. Бучаченко // *Успехи химии* **72** (2003) 419.
- [11] Б.А. Комаров, Э.А. Джавадян, В.И. Иржак, А.Г. Рябенко, В.А. Лесничая, Г.И. Зверева, А.В. Крестинин // *Высокомолекулярные соединения А* **53** (2011) 897.
- [12] S. Ahmed, F.R. Jones // *Journal of Materials Science* **25** (1990) 4933.

THE EFFICIENCY OF POLYMER NANOCOMPOSITES REINFORCEMENT BY DISPERSE NANOPARTICLES

A.K. Mikitaev, G.V. Kozlov *

FSBEI HPE “Kh.M. Berbekov Kabardino-Balkarian State University”

*e-mail: i_dolbin@mail.ru

Abstract. The efficiency of small (~ 6 nm) and large (~ 80 nm) nanoparticles as nanofiller for polymer nanocomposites has been studied. It has been shown that the indicated efficiency depends on both initial nanoparticles size and their aggregation degree. The last effect suppression can be give essential influence for nanoparticles of small size only.

References

- [1] Yu.S. Lipatov, *The Physical-Chemical Principles of Polymers Filling* (Chemistry, Moscow, 1991).
- [2] G.V. Kozlov, Yu.G. Yanovskii, G.E. Zaikov, *Structure and Properties of Particulate-Filled Polymer Composites: The Fractal Analysis* (Nova Science Publishers, Inc., New York, 2010).
- [3] A.K. Mikitaev, G.V. Kozlov, G.E. Zaikov, *Polymer Nanocomposites: Variety of Structural Forms and Applications* (Nova Science Publishers, Inc., New York, 2008).
- [4] G.V. Kozlov, G.E. Zaikov, *Structure and Properties of Particulate-Filled Polymer Nanocomposites* (Lambert Academic Publishing, Saarbrücken, 2012).
- [5] M. Sumita, Y. Tsukumo, K. Miyasaka, K. Ishikawa // *Journal of Materials Science* **18** (1983) 1758.
- [6] A.S. Balankin, *Synergetics of Deformable Body* (Publishers of Ministry of Defence SSSR, Moscow, 1991).
- [7] G.V. Kozlov, D.S. Sanditov, *Anharmonic Effects and Physical-Mechanical Properties of Polymers* (Science, Novosibirsk, 1994).
- [8] R.W.K. Honeycombe, *The Plastic Deformation of Metals* (Edward Arnold Publishers, Cambridge, 1968).
- [9] G.V. Kozlov, G.E. Zaikov, *Structure of the Polymer Amorphous State* (Brill Academic Publishers, Utrecht-Boston, 2004).
- [10] A.L. Buchachenko // *Achievements of Chemistry* **72** (2003) 419.
- [11] B.A. Komarov, E.A. Dzhavadyan, V.I. Irzhak, A.G. Ryabenko, V.A. Lesnitsaya, G.I. Zvereva, A.V. Krestinin // *Polymer Science, Series A* **53** (2011) 897 (in Russian).
- [12] S. Ahmed, F.R. Jones // *Journal of Materials Science* **25** (1990) 4933.